



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 25 006 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 01 B 3/32
B 01 J 37/10
// (B01J 23/80,
101:32)

②1 Aktenzeichen: 197 25 006.8
②2 Anmeldetag: 13. 6. 97
④3 Offenlegungstag: 24. 12. 98

DE 197 25 006 A 1

⑦1 Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE

⑦2 Erfinder:
Autenrieth, Rainer, Dipl.-Ing., 89155 Erbach, DE;
Christen, Andreas, Dipl.-Ing., 53940 Hellenthal, DE;
Megede, Detlef zur, Dr., 89347 Bubesheim, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE-AS 12 46 688
GB 21 32 108 A
JP 63-310703 A. In Patents Abstracts of Japan
Vol.13 (1989) No.151 (C-584);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Methanolreformierungsreaktor und Behandlungsverfahren für einen Katalysator hierfür

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf einen Methanolreformierungsreaktor mit einem Reformierungsreaktionsraum, in den ein Methanolreformierungskatalysator eingebracht ist, sowie auf ein Verfahren zur Behandlung eines hierfür verwendbaren Methanolreformierungskatalysators. Erfindungsgemäß liegt der Methanolreformierungskatalysator bei Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebes vorgealtert im Reformierungsreaktionsraum vor. Ein Verfahren zur Behandlung eines dafür verwendbaren Methanolreformierungskatalysators beinhaltet das Ausheizen desselben vor Verwendung zur Katalysierung einer Methanolreformierungsreaktion bei einer Temperatur zwischen etwa 240°C und etwa 350°C und einer Belastung zwischen etwa 0,5 m³H₂/h und etwa 50 m³H₂/h pro Liter Katalysatormaterial in einer Methanol/Wasser-Atmosphäre. Verwendung zum Beispiel in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen zur Erzeugung von Wasserstoff für die Brennstoffzellen mittels Wasserdampfreformierung von Methanol.

DE 197 25 006 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf einen Methanolreformierungsreaktor mit einem Reformierungsreaktionsraum, in den ein Methanolreformierungskatalysator eingebracht ist, sowie auf ein Verfahren zur Behandlung eines dafür verwendbaren Katalysators. Solche Reformierungsreaktoren dienen beispielsweise zur Erzeugung von Wasserstoff für die Brennstoffzellen eines brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeuges.

Methanolreformierungskatalysatoren sind in verschiedenen Zusammensetzungen bekannt, siehe zum Beispiel die Offenlegungsschriften DE 33 14 131 A1, DE 35 31 757 A1, EP 0 201 070 A2 und JP 4-141234 (A). Meist wird der Methanolreformierungskatalysator in Form einer Katalysatorpelletschüttung in den Reformierungsreaktionsraum eingebracht.

Eine bekannte Tatsache praktisch aller gängigen Methanolreformierungskatalysatoren besteht darin, daß sie in den ersten Betriebsstunden eine merkliche Volumenabnahme erfahren, die eine entsprechende Abnahme der spezifischen Aktivität des Katalysatormaterials und damit der Leistungsfähigkeit eines den Katalysator beinhaltenden Methanolreformierungsreaktors zur Folge hat.

Bei einem in der Offenlegungsschrift JP 63-310703 (A) offenbarten Methanolreformierungsreaktor der eingangs genannten Art wird der Methanolreformierungskatalysator im Reformierungsreaktionsraum mittels einer druckfederbelasteten, beweglich angeordneten, gasdurchlässigen Deckplatte unter Preßdruck gehalten. Vor dem Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebes wird eine Reduktionsreaktion für den im Reformierungsreaktionsraum befindlichen Reformierungskatalysator durchgeführt, dessen Volumen daraufhin abnimmt. Die federbelastete Deckplatte drückt das Katalysatormaterial entsprechend zusammen und sorgt auf diese Weise für die Aufrechterhaltung einer dichten Pakung der Katalysatorschüttung. Die Reduktionsreaktion ist ein für den Betrieb eines Cu-Katalysators notwendiger Vorgang. Der dabei auftretende Volumenschwund ist deutlich geringer als der Volumenschwund, der während des normalen Reformierungsbetriebs auftritt.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Methanolreformierungsreaktors, der keine merkliche Abnahme seiner Leistungsfähigkeit in den ersten Betriebsstunden aufgrund einer durch Volumenabnahme des Methanolreformierungskatalysators verursachten Verminderung der spezifischen Katalysatoraktivität zeigt, sowie eines Verfahrens zugrunde, durch das sich ein Methanolreformierungskatalysator so behandeln läßt, daß er für einen derartigen Reaktor geeignet ist.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Methanolreformierungsreaktors mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und eines Behandlungsverfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 2.

Bei dem Reaktor nach Anspruch 1 liegt der Methanolreformierungskatalysator bei beginnendem Reformierungsreaktionsbetrieb bereits in vorgealtertem Zustand in dem Reformierungsreaktionsraum vor. Der typische Volumenschwund des Katalysatormaterials findet dadurch bereits während des Voralterungsprozesses statt. Bei Aufnahme des Reformierungsreaktionsbetriebes tritt auf diese Weise keine merkliche Volumenabnahme des Katalysatormaterials mehr auf, so daß dementsprechend der Umsatz des Reaktors gerade auch im anfänglichen Reformierungsreaktionsbetrieb weniger stark abfällt als beim Starten mit nicht vorgealtertem Methanolreformierungskatalysator. Durch das Starten mit bereits vorgealtertem Katalysatormaterial fällt zudem im Reformierungsreaktionsraum keine signifikante Menge

an ausgetragenen Katalysatormaterial mehr an, das ansonsten Schädigungen von nachfolgenden Komponenten der Reaktoranlage verursachen kann. Dies begünstigt lange Standzeiten des Reformierungsreaktors.

Bei dem Behandlungsverfahren nach Anspruch 2 wird der Methanolreformierungskatalysator dadurch zwecks Voralterung behandelt, daß er in einer Methanol/Wasser-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen etwa 240°C und etwa 350°C und einer Belastung zwischen etwa 0,5 m³H₂/h und etwa 50 m³H₂/h pro Liter Katalysatormaterial behandelt wird, wobei sich der Ausheizvorgang typischerweise über mehrere Stunden erstreckt.

Bei einem nach Anspruch 3 weitergebildeten Methanolreformierungsreaktor liegt ein nach dem Verfahren von Anspruch 2 vorgealterter Methanolreformierungskatalysator bei Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebes im Reformierungsreaktionsraum vor.

Als Beispiel sei stellvertretend für zahlreiche weitere Realisierungen der Erfindung ein Methanolreformierungsreaktor zur Wasserdampfreformierung von Methanol erwähnt, bei dem ein Cu/ZnO-Material als katalytisch aktiver Bestandteil verwendet wird, der sich beispielsweise auf einem Aluminiumoxid-Träger befindet. Dieser Cu/ZnO/Al₂O₃-Methanolreformierungskatalysator läßt sich in herkömmlicher Weise zum Beispiel in Form von Pellets bereitstellen und als Katalysatorpelletschüttung in den Reformierungsreaktionsraum des Methanolreformierungsreaktors einbringen. Derartige Methanolreformierungsreaktoren sind in verschiedenen Typen bekannt und bedürfen daher hier keiner näheren Erläuterung und zeichnerischen Darstellung.

Vor Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebes mit dem Reaktor wird der Methanolreformierungskatalysator einem Voralterungsprozeß unterworfen. Dies kann außerhalb des Reformierungsreaktionsraums oder in demselben erfolgen, wobei in letzterem Fall während des Voralterungsprozesses mehrmals Katalysatormaterial nachgefüllt wird, um den eintretenden Volumenschwund zu kompensieren. Der Voralterungsprozeß besteht in einem Behandeln des Cu/ZnO-Katalysators bei Temperaturen zwischen etwa 240°C und etwa 350°C über mehrere Stunden in einer Methanol/Wasser-Dampf-Atmosphäre bei einer Belastung zwischen etwa 0,5 m³H₂/h und etwa 50 m³H₂/h pro Liter Katalysatormaterial. Dabei sinkt mit steigender Belastung die notwendige Prozeßdauer für die Voralterung.

Durch den Voralterungsprozeß erfährt das Katalysatormaterial den typischen anfänglichen Volumenschwund. Dabei zeigt sich, daß die gewählten Prozeßbedingungen sicherstellen, daß der am Ende des Prozesses vorliegende, vorgealterte Cu/ZnO-Methanolreformierungskatalysator im wesentlichen vollständig geschrumpft vorliegt, d. h. bei der anschließenden Verwendung zur Katalysierung der Methanolreformierungsreaktion in seinem Volumen nicht mehr merklich abnimmt. Es versteht sich, daß die Prozeßbedingungen für die Erreichung dieses Voralterungszustandes mit im wesentlichen vollständiger Volumenreduktion je nach Anwendungsfall und insbesondere je nach dem gerade vorliegenden Katalysatormaterial geeignet eingestellt werden. Dabei wird das Katalysatormaterial vorzugsweise auf das kleinste erreichbare Volumen geschrumpft.

Nach Abschluß des Voralterungsprozesses wird der vorgealterte Methanolreformierungskatalysator in den Reformierungsreaktionsraum eingefüllt, falls er nicht bereits dort vorgealtert wurde. Dabei ist das Katalysatormaterial entweder in inerte Atmosphäre zu transportieren oder aber mit einer geeigneten, herkömmlichen Reduktionsreaktion zu reduzieren. Ein dergestalt reduzierter Methanolreformierungskatalysator kann bei Bedarf für eine spätere Verwendung in einem geschlossenen Behälter aufbewahrt werden, wodurch

sich der Voralterungseffekt aufrechterhalten läßt.

Sobald auf diese Weise der Methanolreformierungskatalysator in vorgealtertem Zustand im Reformierungsreaktionsraum des Reaktors vorliegt, kann der Reaktor zur Durchführung des Reformierungsreaktionsbetriebes, speziell zur Wasserdampfreformierung von Methanol, gestartet werden. Der somit bereits bei diesem Betriebsstart geeignet vorgealterte vorliegende Methanolreformierungskatalysator erfährt selbst in den ersten Reaktorbetriebsstunden keine signifikante Volumenabnahme mehr. Dementsprechend bleibt die spezifische Aktivität des Methanolreformierungskatalysators und damit der vom Reaktor erzielte Reaktionsumsatz schon ab Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebes im wesentlichen konstant, ohne merklich abzufallen.

Ein weiterer Vorteil des bei Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebes vorgealterten im Reformierungsreaktionsraum vorliegenden Methanolreformierungskatalysators besteht darin, daß für den anschließenden Reformierungsreaktionsbetrieb keine nennenswerten Mengen an austragbaren Katalysatorbestandteilen mehr entstehen, die ansonsten zu Schädigungen in nachfolgenden Reaktoranlagenkomponenten führen könnten.

Der erfindungsgemäße Methanolreformierungsreaktor eignet sich unter anderem besonders zum Einsatz in Brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen, um dort durch die Wasserdampfreformierung von flüssig mitgeführtem Methanol den für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoff zu erzeugen.

Patentansprüche

1. Methanolreformierungsreaktor mit
 - einem Reformierungsreaktionsraum, in den ein Methanolreformierungskatalysator eingebracht ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - der Methanolreformierungskatalysator bei Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebes vorgealtert im Reformierungsreaktionsraum vorliegt.
2. Verfahren zur Behandlung eines Methanolreformierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß der Methanolreformierungskatalysator vor Verwendung zur Katalysierung einer Methanolreformierungsreaktion durch Behandlung in einer Methanol/Wasser-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen etwa 240°C und etwa 350°C und einer Belastung zwischen etwa 0,5 m³H₂/h und etwa 50 m³H₂/h pro Liter Katalysatormaterial vorgealtert wird.
3. Methanolreformierungsreaktor nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Methanolreformierungskatalysator durch das Behandlungsverfahren nach Anspruch 2 vorgealtert ist.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)